Ueber die

Addition von Fluorwasserstoff

an

Derivate der Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 15. Oktober 1900

von

Georg Kappeller
aus Nürnberg.

Leipzig 1901.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Obermedizinalrat Hofrat Prof. Dr. Hilger, für das Wohlwollen und das Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Untersuchung jeder Zeit entgegenbrachte, sowie Herrn Privatdozent Dr. R. F. Weinland, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548324_0155

Die Fähigkeit des *Fluorwasserstoffs*, sich ähnlich wie das *Wasser an gewisse Salze anzulagern*, war von R. Weinland und J. Alfa[1]) in mehreren Fällen beobachtet worden, so krystallisirte *aus einer Lösung von Kaliumsulfat oder Kaliumbisulfat in etwa 40procentiger Flusssäure ein fluorirtes Sulfat der Formel* $(SO_4)_2K_3H.2\,HFl$. Ein diesem entsprechendes *fluorirtes Kaliumselenat* liess sich auf dieselbe Weise darstellen.

Im Anschlusse hieran habe ich untersucht, ob auch *organische Derivate der Schwefelsäure, nämlich Salze der Aetherschwefelsäuren und der Sulfonsäuren, zu einer Addition von Fluorwasserstoff befähigt seien.*

Es zeigte sich, *dass dies bei mehreren derselben der Fall ist, und dass, wie bei den Sulfaten, diese Additionsfähigkeit besonders den Kalium-, Rubidium- und zum Theil auch den Cäsiumsalzen zukommt, während die Salze vom Natrium, Ammonium und von zweiwerthigen Metallen nach meinen Befunden sich nicht mit Fluorwasserstoff verbinden.* Die *freien Säuren* scheiden sich aus flusssaurer Lösung, wenn sie überhaupt daraus krystallisiren, wie z. B. die Salicylsulfonsäure, fluorfrei aus. Ich konnte bis jetzt eine Anlagerung von Fluorwasserstoff nur bei Salzen oder solchen Verbindungen beobachten, die man als innere Salze betrachten kann, wie die Sulfanilsäure.

Einige Salze addiren stets nur ein Mol. *Fluorwasserstoff*, auch wenn sie sich aus sehr starker (65procentiger) Flusssäure

[1]) Weinland und Alfa, Ueber *fluorirte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate und Dithionate*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 42 (1899).

ausscheiden (z. B. Kaliumäthylsulfat), während andere je nach der Stärke der Säure ein oder zwei Mol. anlagern (z. B. p-phenolsulfonsaures Kalium). Wieder andere vereinigen sich stets nur mit zwei Mol. Fluorwasserstoff; verdünnt man die Flusssäure, so scheidet sich fluorfreies Salz ab, ein Verhalten, welches z. B. das benzolsulfonsaure Kalium zeigt.

Keines der Fluorwasserstoff enthaltenden Salze besitzt ausserdem noch Krystallwasser. Meistens lagert sich an die für gewöhnlich Krystallwasser enthaltenden Salze statt dessen und in derselben Molekülzahl Fluorwasserstoff an; zuweilen addirt sich derselbe aber auch an solche Salze, welche nicht mit Krystallwasser krystallisiren (z. B. an Kaliumäthylsulfat).

Bekanntlich ist bei manchen Mineralen (Apatit, Topas u. a.) eine *isomorphe Vertretung von Hydroxyl durch Fluor* beobachtet worden. Da unter den von mir dargestellten Salzen sich, wie erwähnt, einige befanden, welche Fluorwasserstoff in derselben Molekülzahl enthielten, wie das wasserhaltige Salz Krystallwasser, so war die Frage zu prüfen, ob in diesem Falle in analoger Weise eine isomorphe Vertretung des Wassers durch Fluorwasserstoff statthabe. Herr Prof. Dr. P. Groth hat es freundlichst übernommen, dies durch Herrn B. Gossner untersuchen zu lassen. Wegen der grossen Zersetzlichkeit der fluorirten Salze liess sich dies leider nur bei dem o-toluolsulfonsauren Kalium, $C_6H_4(CH_3)SO_3K.H_2O$ und $C_6H_4(CH_3)SO_3K.HFl$, ausführen. Dabei zeigte es sich, dass zwar kein Isomorphismus, aber doch Aehnlichkeit in den Winkeln und in der Spaltbarkeit besteht. Auch bei denjenigen fluorirten Salzen, bei welchen krystallographische Messungen wegen der erwähnten Zersetzlichkeit nicht hatten ausgeführt werden können, liess sich eine gewisse Aehnlichkeit im Krystallhabitus zwischen den Fluorwasserstoff und den Wasser enthaltenden Verbindungen erkennen. Es sei hier erwähnt, dass Fels[2]) im Groth'schen Laboratorium eine ausgedehnte Untersuchung angestellt hat über die Krystall-

[2]) Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 359 (1900).

form von Benzolderivaten, welche an Stelle von Hydroxyl Halogen (Chlor, Brom, Jod; Fluorderivate wurden nicht untersucht) enthalten. Fels hat dabei keine Isomorphie zwischen den hydroxylhaltigen Verbindungen einerseits und den halogenhaltigen andererseits constatiren können. Dass bei meinen Salzen immerhin eine nicht unbeträchtliche Aehnlichkeit vorliegt, ist vielleicht damit in Zusammenhang zu bringen, dass das Fluor von den Halogenen dem Sauerstoff am nächsten steht.

Man erhält alle diese Fluorwasserstoffsalze durch Verdunstenlassen der Lösung des betreffenden Salzes in Flusssäure. Dabei muss aber die Lösung einen ziemlich grossen Ueberschuss an Fluorwasserstoff enthalten; so erhält man die Fluorwasserstoffsulfanilsäure, $C_6H_4(NH_2)SO_3H.2\,HFl$, mit 17,8 pC. Fluor nur aus 60—65procentiger Flusssäure. Muss man daher bei sehr leicht löslichen Salzen stark concentriren, so kann die entstehende dickflüssige Lösung keinen oder keinen genügenden Ueberschuss von Fluorwasserstoff mehr enthalten, es scheiden sich dann die fluorfreien Salze aus; die schwerer löslichen Salze lassen sich daher am leichtesten fluoriren.

In manchen Fällen, bei denen ich mit wässriger Flusssäure nur syrupartige Rückstände oder schlammförmige Abscheidungen erhielt, versuchte ich mit alkoholischer Flusssäure krystallisirte Salze darzustellen, indessen ohne Erfolg.

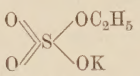
Die Fluorwasserstoffsalze verlieren den Fluorwasserstoff beim Liegen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch: die Krystalle trüben sich und zerfallen dann zu Pulver; bei den Salzen, welche zwei Mol. Fluorwasserstoff enthalten, verläuft dieser Verwitterungsvorgang zusehends, bei den anderen vollzieht er sich im Laufe weniger Stunden.

In flüssigem Paraffin lassen sich die sorgfältig von der Flusssäure befreiten Krystalle einige Zeit unzersetzt aufbewahren.

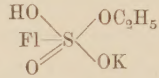
Löst man die Salze in *Wasser,* so spaltet sich der Fluorwasserstoff ab und man braucht bei der Titration der freien Säure der Lösung eine dem Fluorwasserstoffgehalt der Salze entsprechende Menge Alkali.

Uebergiesst man die Salze mit *concentrirter Schwefelsäure*, so entweicht Fluorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge. Dies ist auch das einfachste Mittel zu sehen, ob ein fluorwasserstoffhaltiges Salz vorliegt oder nicht.

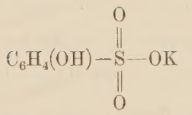
Ueber die Art und Weise der Bindung des Fluorwasserstoffs in diesen Schwefelsäurederivaten kann man, wie bei den *Sulfaten und Selenaten*[3]), zu einer einfachen Vorstellung durch die Annahme gelangen, dass er sich unter Aufrichtung von einem oder von beiden doppelt an den Schwefel gebundenen Sauerstoffatomen an die Salze anlagert:



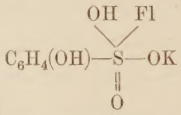
Kaliumäthylsulfat



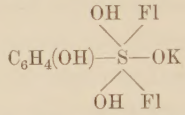
Kaliumäthylsulfat + HFl



p-phenolsulfonsaures Kalium



p-phenolsulfonsaures Kalium + 1 HFl



p-phenolsulfonsaures Kalium + 2 HFl.

Hiernach könnten sich nicht mehr als zwei Mol. Fluorwasserstoff anlagern; thatsächlich beobachtete ich auch in keinem Falle die Addition von mehr als zwei Mol.

Die Verbindungen erscheinen nach dieser Annahme als zwei- oder vierfach hydroxylirte Sulfate oder sulfonsaure Salze, bei welchen ein oder zwei Hydroxylgruppen durch Fluor ersetzt sind.

Ich beobachtete die Anlagerung von Fluorwasserstoff bei folgenden Salzen:

I. Beim *äthylschwefelsauren Kalium und Rubidium:*
$SO_4(C_2H_5)K.HFl$.

II. Beim *benzolsulfonsauren Kalium und Rubidium:*
$C_6H_5SO_3K.2HFl$.

---

[3]) Weinland und Alfa, loc. cit. 67.

III. Beim *o- und p-toluolsulfonsauren Kalium:*

α. $C_6H_4(CH_3)SO_3K.1HFl$ und

β. $C_6H_4(CH_3)SO_3K.2HFl$.

IV. Beim *p-phenolsulfonsauren Kalium, Rubidium und Cäsium:*

α. $C_6H_4(OH)SO_3K.1HFl$ und

β. $C_6H_4(OH)SO_3K.2HFl$.

V. Beim *salicylsulfonsauren Kalium und Rubidium:*

α. $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3K.1HFl$ und

β. $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3K.2HFl$.

VI. Bei der *Sulfanilsäure:*

$C_6H_4(NH_2)SO_3H.2HFl$.

I. Salze der Aethylschwefelsäure.

1. *Kaliumäthylsulfat + Fluorwasserstoff,* $SO_4(C_2H_5)K.HFl$.

Eine durch ganz mässige Erwärmung bewirkte Lösung von etwa 5 g Kaliumäthylsulfat in annähernd derselben Menge 35- bis 40procentiger Flusssäure liefert beim Erkalten das obige Salz.

Hat man zuviel Flusssäure angewendet und concentrirt man alsdann durch Erwärmen, so findet leicht eine theilweise Spaltung der Aethylschwefelsäure statt (Baryumchlorid giebt einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag) und man erhält dann das Additionsproduct nicht mehr allein, sondern mit dem oben Seite 5 citirten, fluorirten Sulfat $(SO_4)_2K_3H.2HFl$ vermischt.

Lässt man dagegen die flusssaure Lösung in einem mit Aetzkalk beschickten Exsiccator verdunsten, so erleidet die Aethylschwefelsäure keine Spaltung und allmählich krystallisirt das Fluorwasserstoffkaliumäthylsulfat aus.

Verwendet man stärkere, etwa 65procentige Flusssäure, so scheidet sich dasselbe Salz aus, kein fluorreicheres; jedoch findet in diesem Falle schon bei mässiger Erwärmung sehr leicht eine Zersetzung der Aethylschwefelsäure statt.

Beim Uebergiessen des Kaliumäthylsulfates mit der Flusssäure entsteht zunächst eine feste Masse unter geringer Erwärmung.

Man befreit das Salz von der Mutterlauge durch Abpressen auf Filtrirpapier.

Das fluorirte Kaliumäthylsulfat bildet lange, farblose Nadeln. An der Luft verlieren sie ihren Fluorwasserstoff und werden vorübergehend feucht.

Das gewöhnliche Kaliumäthylsulfat enthält kein Krystallwasser.

Wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit wurden die Fluorwasserstoffsalze in einem mit Paraffin ausgekleideten Wägeröhrchen gewogen.

Der *Schwefel* wurde nach Spaltung des Salzes durch längeres Kochen mit Salzsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Der Gehalt an *Fluor* wurde durch Titration der wässrigen Salzlösung mit $^1/_{10}$ n-Ammoniak ermittelt. Diese Methode der Fluorbestimmung liess sich nur bei denjenigen fluorirten Salzen anwenden, deren zu Grunde liegende fluorfreie Verbindung entweder neutral reagirt, oder, wie z. B. die Sulfanilsäure, glatt durch bestimmte Aequivalente Alkali neutralisirt wird.

Bei den anderen wurde das Fluor als Calciumfluorid nach H. Rose[4]) bestimmt; hierzu löste man die Salze in mässig überschüssiger Sodalösung, fällte heiss mit Calciumchlorid und behandelte den aus Calciumfluorid und Calciumcarbonat bestehenden Niederschlag wie Rose angiebt. Das schliesslich erhaltene Calciumfluorid enthielt zuweilen etwas Calciumsulfat; es wurde daher stets mittelst Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und so sein Gehalt an Calciumsulfat festgestellt und in Abzug gebracht.

I. 0,2922 g brauchten zur Neutralisation 15,1 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,3597 $BaSO_4$ sowie 0,1385 K_2SO_4.

II. 0,2164 g brauchten zur Neutralisation 11,1 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,2708 $BaSO_4$ sowie 0,1036 K_2SO_4.

III. 0,1266 g brauchten zur Neutralisation 6,7 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,0607 K_2SO_4.

IV. 0,5302 g brauchten zur Neutralisation 28,0 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,2528 K_2SO_4.

[4]) Fresenius, Quant. Anal. (6. Aufl.) **1**, 429.

	Berechnet für $SO_4(C_2H_5)K.HFl$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
K	21,24	21,28	21,49	21,52	21,41
S	17,40	16,9	17,2	—	—
Fl	10,30	9,8	9,7	10,0	10,0

Die Salze I und IV waren mit 40 procentiger, die Salze II und III mit 65 procentiger Flusssäure dargestellt worden.

2. *Rubidiumäthylsulfat + Fluorwasserstoff*, $SO_4(C_2H_5)Rb.HFl$.

Dieses Salz erhält man wie das beschriebene Kaliumsalz, aber nur bei Anwendung von sehr starker, etwa 65procentiger Flusssäure; es ist leichter löslich wie das Kaliumsalz und bildet ebenfalls farblose Nadeln.

I. 0,3806 g brauchten zur Neutralisation 15,8 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,2211 Rb_2SO_4.

II. 0,1656 g brauchten zur Neutralisation 6,8 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.

	Berechnet für $SO_4(C_2H_5)Rb.HFl$	Gefunden	
		I.	II.
Rb	37,06	37,2	—
S	13,91	—	—
Fl	8,23	7,90	7,85

Bei dem Versuche, ein entsprechendes *Cäsiumsalz* darzustellen, wurde ein Krystallbrei erhalten, der nicht von der Mutterlauge befreit werden konnte. *Natrium-* und *Baryumäthylsulfat* sind in Flusssäure schwer löslich und bald findet Abscheidung von Natrium- bezw. Baryumfluorid statt. *Ammonium-* und *Kupferäthylsulfat* scheiden sich aus Flusssäure unverändert wieder aus. *Silberäthylsulfat* ist sehr schwer in Flusssäure löslich und aus der verdünnten Lösung erhält man kein fluorirtes Salz.

Methyl- und *Propylkaliumsulfat* sind in *wässriger* Flusssäure sehr leicht löslich und es gelingt auch nicht, durch Einleiten von gasförmigem Fluorwasserstoff in ihre Lösung in *alkoholischer* Flusssäure krystallisirte Körper zu erhalten.

Phenylkaliumsulfat wird von Flusssäure schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch gespalten.

Von *sulfonsauren Salzen der Fettreihe* habe ich *äthansulfonsaures Kalium* und *Taurin* in Beziehung auf ihre Additionsfähigkeit von Fluorwasserstoff untersucht. Die Lösung des *ersteren* in Flusssäure lieferte einen nicht krystallisirenden Syrup. *Taurin* schied sich auch aus sehr starker Flusssäure unverändert in schönen Krystallen wieder aus.

II. Salze der Benzolsulfonsäure.

1. Benzolsulfonsaures Kalium + Fluorwasserstoff,

$C_6H_5SO_3K.2HFl.$

Beim Concentriren einer in der Wärme bewirkten Lösung von benzolsulfonsaurem Kalium in 40—60procentiger Flusssäure scheiden sich zunächst blättrige Krystalle in wechselnder Menge aus. Filtrirt man diese ab und concentrirt weiter, so krystallisirt entweder sogleich, oder nachdem sich noch einmal Blätter gebildet haben, das benzolsulfonsaure Kalium mit zwei Mol. Fluorwasserstoff in kleinen Nadeln aus. Ueber die Natur der genannten blättrigen Krystalle hat die Untersuchung keinen Aufschluss gegeben; sie stellen nicht das einfach fluorirte Salz dar, jedenfalls nicht rein.

Das einfach fluorirte Salz liess sich nicht erhalten.

Das fluorwasserstoffbenzolsulfonsaure Kalium verwittert im Vergleich zu den übrigen zweifach fluorirten Salzen verhältnissmässig langsam.

Die Bestimmung des *Schwefels* in diesem und den folgenden Salzen wurde nach Carius ausgeführt; es wurde dabei stets zu wenig Schwefel gefunden, was wohl daher rührt, dass der Fluorwasserstoff das Glasrohr heftig angreift und dass das dabei entstehende Calciumfluorid theilweise durch die Schwefelsäure in Calciumsulfat verwandelt wird, welches sich durch heisses Wasser den reichlich gebildeten Fluorsilicaten nur schwer völlig entziehen lässt.

I. 0,2843 g brauchten zur Neutralisation 24,1 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1022 K_2SO_4.
0,1509 g gaben 0,1457 $BaSO_4$.

II. 0,3220 g brauchten zur Neutralisation 27,6 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1189 K_2SO_4.
0,2126 g gaben 0,2030 $BaSO_4$.
III. 0,1795 g brauchten zur Neutralisation 15,1 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.

	Berechnet für $C_6H_5SO_3K.2HFl$	Gefunden I.	II.	III.
K	16,57	16,1	16,6	—
S	13,57	13,3	13,1	—
Fl	16,08	16,1	16,3	16,0

2. Benzolsulfonsaures Rubidium + Fluorwasserstoff,

$C_6H_5SO_3Rb.2HFl$.

Man erhält dieses Salz wie das des Kaliums, aber nur bei Verwendung der stärksten Flusssäure. Die Abscheidung von blättrigen Krystallen, wie bei dem Kaliumsalz, wurde hierbei nicht beobachtet.

Das Salz bildet durcheinander gewachsene, selten flachprismatische Nadeln. Es zerfliesst an der Luft und verliert dabei allmählich seinen Fluorwasserstoff; das zurückbleibende fluorfreie Salz ist aber nicht hygroskopisch und so findet man nach einiger Zeit das Salz wieder trocken.

I. 0,4300 g brauchten zur Neutralisation 30,6 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,2015 Rb_2SO_4.
0,1882 g gaben 0,1469 $BaSO_4$.
II. 0,1498 g brauchten zur Neutralisation 10,6 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.
III. 0,2534 g brauchten zur Neutralisation 18,0 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.

	Berechnet für $C_6H_5SO_3Rb.2HFl$	Gefunden I.	II.	III.
Rb	30,24	30,0	—	—
S	11,35	10,7	—	—
Fl	13,44	13,51	13,44	13,49

III. Salze der o- und p-Toluolsulfonsäure.

1. o-Toluolsulfonsaures Kalium + Fluorwasserstoff[5]),

$C_6H_4(CH_3)SO_3K.HFl.$

Sättigt man 40—60procentige Flusssäure unter Erwärmen mit o-toluolsulfonsaurem Kalium, so scheidet sich beim Erkalten das obige Salz in schönen, klaren, an der Luft ziemlich beständigen Krystallen aus.

Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, die Krystalle messen zu lassen; er berichtet über die von Herrn B. Gossner erhaltenen Resultate wie folgt:

„Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 0{,}8491 : 1 : 1{,}535.$

$\beta = 91^0\,40'.$

Beobachtete Formen:

$c = (001)$; $o = (111)$; $w = (\bar{1}11)$.

Die Krystalle sind dünntafelig nach der Basis.

$o : c$	$=$	$(111) : (001)$	$= *66^0\ 4'$
$w : c$	$=$	$(\bar{1}11) : (001)$	$= *67^0\ 46'$
$o : o$	$=$	$(111) : (1\bar{1}1)$	$= *72^0\ 32'$

Höchst vollkommen spaltbar nach (001).

Optische Axenebene ist (010). Von den auf (001) austretenden Axen tritt die eine senkrecht aus, die andere bildet mit ihr nach vorn einen Winkel von circa 42°.

Doppelbrechung negativ. $\varrho < v$.“

Das gewöhnliche o-toluolsulfonsaure Kalium enthält ein Mol. Krystallwasser[6]); statt dessen lagert sich also beim Um-

[5]) o- und p-toluolsulfonsaures Kalium stellte ich aus den entsprechenden Sulfonamiden dar; diese hatte mir die chemische Fabrik Dr. v. Heyden's Nachfolger in Radebeul in freundlichster Weise überlassen, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

[6]) Terry, diese Annalen **169**, 29 (1873); Claesson und Wallin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1848 (1879).

krystallisiren des Salzes aus genügend starker Flusssäure ein Mol. Fluorwasserstoff an.

Wie in der Einleitung bemerkt, wäre es in Anbetracht der bei gewissen Mineralien beobachteten isomorphen Vertretung von Fluor durch Hydroxyl möglich gewesen, dass beide Salze isomorph seien. Das *o-toluolsulfonsaure Kalium mit einem Mol. Krystallwasser* hat M. Weibull[7]) schon früher krystallographisch untersucht und dabei folgende Resultate erhalten:

„Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}938 : 1 : 1{,}643.$

Beobachtete Formen:

$c = (001)\ 0P$; $o = (111)\ -P$; $q = (011)\ \breve{P}\infty$.

Dünne Tafeln nach $c = (001)$, spaltbar nach dieser Fläche.

				Gefunden:	Berechnet:
o : o	=	(111) : (111)	—	*134° 48′	-
o : o	=	(111) : ($\bar{1}$11)	=	*84° 40′	—
o : o	=	(111) : (1$\bar{1}$1)	=	78° 52′	78° 19′
c : q	=	(001) : (011)	=	58° 27′	58° 40′

Ebene der optischen Axen (010), erste positive Bisectrix die c-Axe. Axenwinkel 71° 48′ in Glas.“

Ein Vergleich ergiebt, dass zwar Aehnlichkeit in den Winkeln und in der Spaltbarkeit vorliegt, aber keine Isomorphie.

Ein Salz mit zwei Mol. Fluorwasserstoff liess sich bei dem o-toluolsulfonsauren Kalium nicht darstellen, wohl aber bei dem Kaliumsalz der p-Säure.

I. 0,3029 g brauchten zur Neutralisation 13,0 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1134 K_2SO_4.
0,1744 g gaben 0,1722 $BaSO_4$.

II. 0,4605 g brauchten zur Neutralisation 20,3 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1746 K_2SO_4.

III. 0,2097 g brauchten zur Neutralisation 9,1 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.

IV. 0,6040 g gaben 0,0978 $CaFl_2$.

[7]) Zeitschr. f. Krystallographie **15**, 250 (1889).

	Berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_3K.HFl$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
K	17,00	16,8	17,0	—	—
S	13,92	13,6	—	—	—
Fl	8,25	8,17	8,37	8,24	7,8

2. p-Toluolsulfonsaures Kalium + Fluorwasserstoff.

α. $C_6H_4(CH_3)SO_3K.HFl$.

Dieses Salz krystallisirt aus einer in der Wärme gesättigten Lösung von p-toluolsulfonsaurem Kalium in 40- bis 50procentiger Flusssäure beim Erkalten aus.

Dasselbe bildet salpeterähnliche Prismen und ist ziemlich beständig.

Das p-toluolsulfonsaure Kalium krystallisirt mit einem Mol. Krystallwasser gleichfalls in salpeterähnlichen Prismen[8]).

I. 0,5006 g brauchten zur Neutralisation 21,8 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1883 K_2SO_4.
0,1469 g gaben 0,1430 $BaSO_4$.
II. 0,2059 g brauchten zur Neutralisation 8,9 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.
0,3724 g gaben 0,1408 K_2SO_4.
III. 0,7016 g brauchten zur Neutralisation 30,3 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.
IV. 0,6044 g gaben 0,0978 $CaFl_2$.

	Berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_3K.HFl$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
K	17,00	16,89	16,98	—	—
S	13,92	13,4	—		—
Fl	8,25	8,27	8,21	8,19	7,8

β. $C_6H_4(CH_3)SO_3K.2\,HFl$.

Aus einer Lösung von p-toluolsulfonsaurem Kalium in Flusssäure, welche mindestens 65procentig ist und eventuell durch Einleiten von Fluorwasserstoff verstärkt werden muss, scheidet sich ein Salz mit zwei Mol. Fluorwasserstoff aus. Es besitzt, wie das Salz mit einem Mol. Fluorwasserstoff, salpeterähnliche, prismatische Form, unterscheidet sich aber von diesem

[8]) Claesson und Wallin, loc. cit.; Weibull, Zeitschr. f. Krystallographie **15**, 241 (1889).

dadurch, dass seine in der Mutterlauge klaren Krystalle beim Herausbringen auf Filtrirpapier sich in Folge Abgabe von Fluorwasserstoff sehr rasch trüben. Auch beim Uebergiessen mit weniger starker Flusssäure werden die Krystalle sofort trübe. Behufs Analyse wurden sie nach raschem Abdrücken auf Filtrirpapier sofort in Wasser gebracht und darin gewogen.

I. 0,2830 g brauchten zur Neutralisation 22,6 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,0993 K_2SO_4.

II. 0,3480 g brauchten zur Neutralisation 27,6 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1209 K_2SO_4.

III. 0,2001 g brauchten zur Neutralisation 16,1 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.

IV. 0,4266 g gaben 0,1339 $CaFl_2$.

	Berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_3K.2HFl$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
K	15,64	15,7	15,6	—	—
S	12,81	—	—	—	—
Fl	15,18	15,2	15,1	15,3	15,1

IV. Salze der p-Phenolsulfonsäure.

1. p-Phenolsulfonsaures Kalium + Fluorwasserstoff.

α. $C_6H_4(OH)SO_3K.HFl$.

Löst man p-phenolsulfonsaures Kalium in 40procentiger Flusssäure unter Erwärmen, so scheidet sich beim Erkalten ein Salz von obiger Zusammensetzung aus. Bei langsamer Krystallisation bilden sich durchsichtige, sehr gut ausgebildete, sechsseitige Täfelchen, bei rascher Abscheidung Aggregate anscheinend kurzer Prismen.

In Bezug auf die *Krystallform* theilte mir Herr B. Gossner Folgendes freundlichst mit:

„Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1{,}295 : 1 : 1{,}780.$

$a : c = 0{,}728.$

$\beta = 108^0\,55'.$

Beobachtete Formen:

$m = (110)$; $c = (001)$; $d = (\bar{1}01)$; $a = (100)$.

Ausserdem zeigte ein Krystall noch eine Fläche, anscheinend o = $(\bar{1}11)$.

		Gemessen:	Berechnet:
(001) : (110)	= c : m =	*78° 10′	—
(001) : $(\bar{1}01)$	= c : d =	*66° 15′	—
(001) : $(\bar{1}11)$	= c : o =	circa 74½—76°	75° 24′
(100) : (110)	= a : m =	*50° 46′	—
(100) : (001)	= a : c =	70° 36′	71° 5′

Da die Krystalle in wenigen Minuten sich trüben, konnten sehr genaue Messungen nicht erhalten werden.

Optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Eine auf (001) austretende Axe bildet mit der Normalen auf dieser Ebene nach hinten einen Winkel von circa 50°.“

Das p-phenolsulfonsaure Kalium krystallisirt wasserfrei[9]).

Da die p-Phenolsulfonsäure nicht glatt durch ein Aeq. Alkali neutralisirt wird — die Salze reagiren sauer —, konnte der bei der Zersetzung der fluorirten Verbindungen durch Wasser frei werdende Fluorwasserstoff nicht titrirt, sondern er musste als Calciumfluorid bestimmt werden.

I. 0,5177 g gaben 0,1929 K_2SO_4.
0,5202 g „ 0,0879 $CaFl_2$.
0,1546 g „ 0,1534 $BaSO_4$.
II. 0,2341 g „ 0,0886 K_2SO_4.
0,7760 g „ 0,1310 $CaFl_2$.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)SO_3K.HFl$	Gefunden I.	Gefunden II.
K	16,85	16,7	17,0
S	13,80	13,6	—
Fl	8,17	8,13	8,11

β. $C_6H_4(OH)SO_3K.{}_2HFl$.

Sättigt man etwa 65procentige Flusssäure in der Wärme mit p-phenolsulfonsaurem Kalium, so scheidet sich beim Erkalten ein Salz mit zwei Mol. Fluorwasserstoff aus. Es bildet grosse, unregelmässig begrenzte, häufig geschichtete Platten. Dieselben verwittern sehr schnell an der Luft. Um die Kry-

[9]) Barth und Senhofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 973 (1876).

stalle behufs Analyse von der stark sauren Mutterlauge zu befreien, wurden sie zuerst mit verdünnter Flusssäure abgewaschen und hierauf auf Filtrirpapier vollständig abgedrückt.

I. 0,2260 g gaben 0,0774 K_2SO_4.
0,5706 g „ 0,1801 $CaFl_2$.
0,2659 g „ 0,2364 $BaSO_4$.
II. 0,4893 g „ 0,1681 K_2SO_4.
0,3623 g „ 0,1148 $CaFl_2$.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)SO_3K.2HFl$	Gefunden I.	Gefunden II.
K	15,51	15,38	15,42
S	12,71	12,2	—
Fl	15,06	15,17	15,24

2. p-Phenolsulfonsaures Rubidium + Fluorwasserstoff,

$C_6H_4(OH)SO_3Rb.HFl.$

Aus einer in mässiger Wärme gesättigten Lösung von p-phenolsulfonsaurem Rubidium in etwa 50 procentiger Flusssäure scheiden sich beim langsamen Erkalten dem Kaliumsalze ähnliche, sechsseitige Täfelchen von einfach fluorirtem Salz aus. Bei raschem Erkalten dagegen erhält man körnige, undeutlich kurzprismatische Krystalle.

Das Salz ist in Flusssäure leichter löslich wie das Kaliumsalz.

0,2933 g gaben 0,1379 Rb_2SO_4.
0,7427 g „ 0,1039 $CaFl_2$.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)SO_3Rb.HFl$	Gefunden
Rb	30,67	30,1
S	11,51	—
Fl	6,81	6,7

Aus einer Lösung von *p-phenolsulfonsaurem Rubidium* in *sehr starker Flusssäure* erhält man zwar ein dem zweifach fluorirtem Kaliumsalz der Form nach ähnliches Rubidiumsalz, aber dieses ist so zersetzlich, dass es nicht genauer untersucht werden konnte.

3. p-Phenolsulfonsaures Cäsium + Fluorwasserstoff,

$C_6H_4(OH)SO_3Cs.HFl$.

Da das p-phenolsulfonsaure Cäsium in etwa 40procentiger Flusssäure sehr leicht löslich ist, so reicht der Gehalt an Fluorwasserstoff in obiger Säure nicht hin zur Bildung des fluorirten Salzes. In Folge dessen erhält man dasselbe nur durch Auflösen des p-phenolsulfonsauren Cäsiums in 60—65procentiger Flusssäure. Eine Verbindung mit zwei Mol. Fluorwasserstoff entsteht hierbei nicht, im Gegensatz zum Kaliumsalz.

Das einfach fluorirte p-phenolsulfonsaure Cäsium bildet 1—2 cm lange, durchsichtige, prismatische Nadeln.

0,2477 g gaben 0,1361 Cs_2SO_4.
1,3230 g „ 0,1589 $CaFl_2$.

	Berechnet für $C_6H_4(OH)SO_3Cs.HFl$	Gefunden
Cs	40,76	40,4
S	9,83	—
Fl	5,82	5,77

An das *Natrium-, Ammonium-* und *Zinksalz* der *p-Phenolsulfonsäure* liess sich kein Fluorwasserstoff anlagern.

V. Salze der Salicylsulfonsäure [10]).

Die *Salicylsulfonsäure* selbst scheidet sich aus ihrer Lösung in Flusssäure unverändert in schönen Krystallen wieder aus.

1. Salicylsulfonsaures Kalium + Fluorwasserstoff.

α. $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3K.HFl$.

Zur Darstellung dieses einfach fluorirten Salzes löst man salicylsulfonsaures Kalium (gleichgültig, ob das saure Salz, $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3K$, oder das neutrale,

$C_6H_3(OH)(COOK)SO_3K$),

unter Erwärmen in 40procentiger Flusssäure. Im Laufe eines Tages scheiden sich dann sehr schöne, klare, ziemlich grosse

[10]) Die Salicylsulfonsäure wurde mir von der chemischen Fabrik Dr. v. Heyden's Nachfolger in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt.

und gut ausgebildete Krystalle des einfach fluorirten Salzes von obiger Zusammensetzung aus.

Ueber die *Krystallform* berichtet Herr B. Gossner:

„Krystallsystem: Triklin.

$a : b : c = 0{,}799 : 1 : 1{,}088.$

$a : c = 0{,}735.$

$\alpha = 105^0\,45'$; $\beta = 105^0\,39'$; $\gamma = 90^0\,31'$.

Beobachtete Formen:

$n = (1\bar{1}0)$; $m = (110)$; $o = (\bar{1}\bar{1}1)$; $x = (\bar{1}\bar{1}2)$;
$d = (\bar{1}01)$; $c = (001)$; $a = (100)$.

		Gemessen:	Berechnet:
(001) : (100)	= c : a	= 73° 34′	—
(001) : (1$\bar{1}$0)	= c : n	= 87° 25′	—
(001) : ($\bar{1}\bar{1}$2)	= c : x	= 50° 30′	—
($\bar{1}\bar{1}$2) : ($\bar{1}$10)	= x : n′	= 81° 56′	—
(112) : ($\bar{1}$01)	= x : d	= 34° 25′	—
(001) : ($\bar{1}$01)	= c : d	= 63° 4′	63° 23′
(001) : (110)	= c : m	= 67° 47′	67° 30′
(110) : (1$\bar{1}$0)	= m : n	= 76° 31′	77° 18′
(1$\bar{1}$0) : (100)	= n : a	= 40° 20′	40° 38′
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	= d : o	= 39° 13′	39° 9′
(112) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	= x : o	= 27° 42′	27° 55′
($\bar{1}\bar{1}$1) : ($\bar{1}$10)	= o : n′	= 78° 5′	78° 9′

Da die Krystalle sich ziemlich rasch trübten, konnten sehr genaue Messungen nicht gemacht werden.

Das p-phenolsulfonsaure Kalium + ein Mol. Fluorwasserstoff (Seite 17) und das salicylsulfonsaure Kalium + ein Mol. Fluorwasserstoff zeigen darin Aehnlichkeit in ihrer Krystallform, dass die Winkel der Zone a-c-d bei beiden nahezu gleich sind.“

Um zu erfahren, ob der Fluorwasserstoff in den Salzen der Salicylsulfonsäure durch Titration bestimmt werden kann, wurde zunächst die Salicylsulfonsäure selbst in dieser Beziehung untersucht. Es zeigte sich, dass ein Mol. derselben durch zwei Aequivalente Alkali genau neutralisirt wird (Indicator: Lackmus). Nachdem fernerhin durch die Bestimmung von Schwefel und

Kalium in dem Salze festgestellt war, dass es das saure Salz $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3K$ ist, das sich mit Fluorwasserstoff verbindet, musste von dem zur Titration der wässrigen Lösung des Salzes verbrauchten Alkali die zur Neutralisation des Carboxyls nöthige Menge abgezogen werden, der Rest entspricht dem Fluorwasserstoff und beträgt die Hälfte des im Ganzen verbrauchten Alkalis. Diese Ergebnisse der Titration wurden durch die Bestimmung des Fluorwasserstoffs als Calciumfluorid bestätigt.

I. 0,1740 g gaben 0,1442 $BaSO_4$.
0,3270 g brauchten zur Neutralisation 23,4 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1013 K_2SO_4.
II. 0,2379 g gaben 0,1910 $BaSO_4$.
0,4304 g brauchten zur Neutralisation 31,35 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1345 K_2SO_4.
III. 0,3108 g brauchten zur Neutralisation 22,3 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.
IV. 1,0372 g gaben 0,1427 $CaFl_2$.
V. 1,0358 g „ 0,1427 $CaFl_2$.

Berechnet für $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3K.HFl$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
K	14,17	13,9	14,0	—	—	—
S	11,61	11,4	11,0	—	—	—
Fl	6,87	6,80	6,91	6,80	6,61	6,62

Salz II war aus dem neutralen salicylsulfonsauren Kalium, $C_6H_3(OH)(COOK)SO_3K$, die anderen aus dem sauren Salze $CH_3(OH)(COOH)SO_3K$ dargestellt worden.

β. $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3K.2\,HFl$.

Verfährt man wie bei Darstellung von Salz α, aber unter Verwendung von etwa 65procentiger Flusssäure, so scheidet sich das Salz mit zwei Mol. Fluorwasserstoff in annähernd 1 cm langen Nadeln aus, die an der Luft rasch verwittern. Zur Analyse wurden sie mit 40procentiger Flusssäure abgewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst.

Das saure salicylsulfonsaure Kalium,

$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3K$,

krystallisirt in Nadeln mit zwei Mol. Wasser [11]). Das vorliegende Salz enthält also statt des Wassers Fluorwasserstoff.

Auf Grund der bei Salz α angestellten Ueberlegungen fand ich, dass bei diesem Salz $^2/_3$ des zur Neutralisation der freien Säure in der wässrigen Lösung verbrauchten Alkalis dem Fluorwasserstoff zukommen.

I. 0,1592 g gaben 0,1197 $BaSO_4$.
0,2124 g „ 0,0607 K_2SO_4.
0,5064 g „ 0,1366 $CaFl_2$.
II. 0,2754 g „ 0,0788 K_2SO_4.
0,2124 g brauchten zur Neutralisation 21,9 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.
III. 0,0963 g „ „ „ 9,8 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.
IV. 0,1762 g „ „ „ 18,9 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.

Berechnet für $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3K.2HFl$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
K	13,21	12,83	12,85	—	—
S	10,82	10,3	—	—	—
Fl	12,82	13,0	13,0	12,8	13,6

2. Salicylsulfonsaures Rubidium + Fluorwasserstoff,

$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3Rb.HFl$.

Man erhält dieses Salz, dessen Form mit der des analogen Kaliumsalzes α übereinstimmt, wie jenes unter Verwendung von etwa 50procentiger Flusssäure.

I. 0,1772 g gaben 0,0732 Rb_2SO_4.
0,9393 g „ 0,1097 $CaFl_2$.
II. 0,3261 g „ 0,1340 Rb_2SO_4.
0,1772 g brauchten zur Neutralisation 10,6 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.
III. 0,3261 g „ „ „ 19,3 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.

Berechnet für $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3Rb.HFl$		Gefunden I.	II.	III.
Rb	26,49	26,44	26,31	—
S	9,94	—	—	—
Fl	5,89	5,62	5,70	5,63

Dass auch ein *Rubidiumsalz* mit *zwei Mol. Fluorwasserstoff* existirt, ist wahrscheinlich; wenigstens erhält man aus

[11]) Mendius, Liebig's Annalen **103**, 45.

einer Lösung von salicylsulfonsaurem Rubidium in 65procentiger Flusssäure eine, wie das zweifach fluorirte Kaliumsalz in dünnen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich jedoch beim Herausbringen aus der Mutterlauge so rasch zersetzte, dass die Analyse nur unsichere Werthe lieferte.

Salicylsulfonsaures Ammonium scheidet sich aus Flusssäure unverändert wieder aus.

VI. Sulfanilsäure + Fluorwasserstoff.

$C_6H_4(NH_2)SO_3H.2HFl.$

Löst man Sulfanilsäure in etwa 65procentiger Flusssäure unter Erwärmen auf, so scheidet sich dieselbe beim Erkalten der Lösung mit zwei Mol. Fluorwasserstoff verbunden aus.

Diese Fluorwasserstoffsulfanilsäure bildet kleine, klare Kryställchen von rhombischem Umrisse, welche, aus der Mutterlauge herausgenommen, äusserst rasch verwittern und trübe werden.

Aus einer Lösung von *sulfanilsaurem Kalium* in Flusssäure scheidet sich unter Abspaltung des Kaliums dieselbe fluorirte Sulfanilsäure aus.

Enthält die Lösung weniger starke Flusssäure, so scheidet sich die Sulfanilsäure unfluorirt aus; das Auftreten einer Verbindung derselben mit einem Mol. Fluorwasserstoff habe ich nicht beobachten können.

Die Sulfanilsäure krystallisirt für gewöhnlich mit einem Mol. Wasser; aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sie sich jedoch mit zwei Mol. Krystallwasser[12]) in anscheinend monoklinen, sehr rasch verwitternden Blättchen ab. Dieser letzteren Säure würde also das Fluorwasserstoffadditionsproduct entsprechen.

Da nach den Beobachtungen von C. Laar[13]) die Sulfanilsäure aus rauchender Salzsäure wasserfrei, aber nicht mit Salzsäure verbunden auskrystallisirt, muss man annehmen, dass in der Fluorwasserstoffsulfanilsäure die beiden Mol. Fluorwasser-

---

[12]) C. Laar, Journ. f. pract. Chem., Neue Folge **20**, 246 (1879).

[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1933.

stoff, wie bei den übrigen sulfonsauren Salzen, an der Sulfongruppe haften und dass die Amidogruppe an der Bindung des Fluorwasserstoffs unbetheiligt ist. Der Umstand, dass ich bei keiner freien Sulfonsäure die Anlagerung von Fluorwasserstoff beobachtete, sondern nur bei Salzen, unterstützt die übliche Annahme, dass die Sulfanilsäure ein inneres Ammoniumsalz vorstellt.

Allerdings liess sich Fluorwasserstoff an die Ammoniumsalze der von mir untersuchten Sulfonsäuren nicht anlagern. Das einzige bis jetzt bekannte Additionsproduct von Fluorwasserstoff an ein Ammoniumsalz ist das von R. Weinland und J. Alfa[14]) dargestellte Fluorwasserstoffammoniumselenat:

$$SeO_4(NH_4)_2.HFl.$$

Da die Krystalle sehr rasch verwittern, wurden sie zur Bestimmung des Fluors und des Schwefels nach möglichst raschem Abpressen auf Filtrirpapier sofort in Wasser gebracht und darin gewogen.

Der Fluorgehalt wurde entweder durch Titration oder durch Fällung als Calciumfluorid ermittelt. Um in *derselben* Portion den Schwefel und das Fluor zu bestimmen, wurde folgendermassen verfahren: Die betreffende Substanz wurde zunächst mit $^1/_{10}$ n-Ammoniak titrirt, die hierbei erhaltene Lösung in einem weiten, kurzen Reagenzrohre zur Trockne verdampft und in dem Rückstande der Schwefel nach Carius bestimmt.

Die Sulfanilsäure bedarf zu ihrer Neutralisation eines Aequivalentes Alkali; von dem zur Neutralisation der freien Säure in der wässrigen Lösung der Fluorwasserstoffsulfanilsäure verbrauchten Ammoniak entspricht daher ein aus dem gefundenen Schwefelgehalt des Salzes zu berechnender Theil der Sulfanilsäure. Es zeigte sich, dass $^2/_3$ des verbrauchten Ammoniaks dem Fluorwasserstoff, $^1/_3$ der Sulfanilsäure zukommt. Dies wurde auch noch dadurch bestätigt, dass in derselben Portion

[14]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 58 (1899).

zunächst die Gesammtsäure titrirt und dann der Fluorwasserstoff als Calciumfluorid bestimmt wurde.

I. 0,1775 g brauchten zur Neutralisation 24,9 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1814 $BaSO_4$.

II. 0,2018 g brauchten zur Neutralisation 28,7 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,2144 $BaSO_4$.

III. 0,1914 g brauchten zur Neutralisation 27,0 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak.

IV. 0,4187 g „ „ „ 59,2 ccm $^1/_{10}$ n-Ammoniak und gaben 0,1569 $CaFl_2$.

Berechnet für $C_6H_4(NH_2)SO_3H.2HFl$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
S	15,04	14,1	14,6	—	—
Fl	17,82	17,8	18,0	17,9	17,9 18,0

Die unter I, II und III angeführten Fluorwerthe wurden durch Titration ermittelt; bei IV wurde die erste Zahl durch Titration, die zweite durch Fällung des Fluors (in derselben Portion) erhalten.

München, Laboratorium für angewandte Chemie der Königlichen Universität.

Buchdruckerei d. Leipz. Tagebl. (E. Polz), Leipzig.